

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**WEST**

Generate Collection

Print

L2: Entry 7 of 9

File: JPAB

Jun 5, 2001

PUB-NO: JP02001152321A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001152321 A

TITLE: THIN FILM DEPOSITION MATERIAL AND THIN FILM DEPOSITION METHOD

PUBN-DATE: June 5, 2001

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUKUMOTO, ERI

NOZAWA, YOSHIZO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OPTRON INC

CANON INC

APPL-NO: JP11333639

APPL-DATE: November 25, 1999

INT-CL (IPC): C23 C 14/06; C23 C 14/24

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the splash, etc., of an evaporation source in an electron gun method and to form a high quality MgF<sub>2</sub> thin film.

SOLUTION: A single crystal MgF<sub>2</sub>, prepared by melting MgF<sub>2</sub> and crystallizing it, is used as an evaporation material 10 and set on a hearth liner 2a of an electron gun 2, and a magnesium fluoride thin film is formed on the surface of a lens R by an electron gun method. Because impurities are removed from the evaporation material 10 which is a single crystal in the course of crystallization, the occurrence of splash can be prevented. Further, by roughening the surface 10a of the crystal to 1

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開2001-152321

(P2001-152321A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テコード\* (参考)

C 2 3 C 14/06

C 2 3 C 14/06

G 4 K 0 2 9

14/24

14/24

A

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全6頁)

(21) 出願番号 特願平11-333639

(22) 出願日 平成11年11月25日 (1999. 11. 25)

(71) 出願人 591111112

株式会社オプトロン

茨城県取手市白山7丁目5番16号

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 福本 絵理

茨城県取手市白山7丁目5番16号 株式会社オプトロン内

(74) 代理人 100095991

弁理士 阪本 善朗

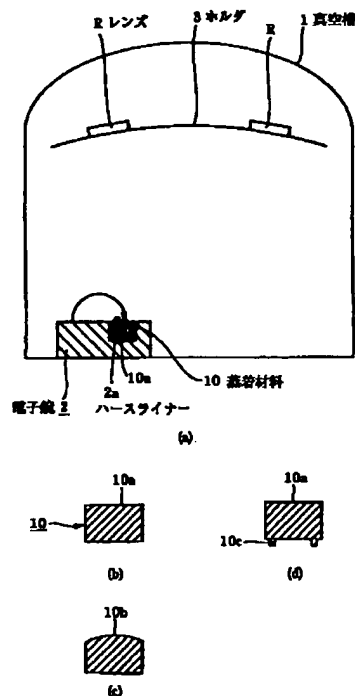
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成材料および成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 電子銃法における蒸着源のスプラッシュ等を防ぎ、高品質な  $MgF_2$  薄膜を成膜する。

【解決手段】  $MgF_2$  を溶融し、結晶化させることで得られた  $MgF_2$  の単結晶体を蒸着材料10として電子銃2のハースライナー2aにセットし、電子銃法によってレンズRの表面にフッ化マグネシウム薄膜を成膜する。単結晶体である蒸着材料10は結晶化の過程で不純物が除かれるため、スプラッシュの発生を防ぐことができる。また、結晶体の上面10aを表面粗さ  $1\mu m \sim 3mm$  に粗面化することで、電子ビームが入りやすくなり、蒸着材料10が均一に加熱される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化マグネシウム薄膜を蒸着によって成膜するための蒸着源として用いる薄膜形成材料であって、フッ化マグネシウムを結晶化させて得られる単結晶体または多結晶体によって構成されていることを特徴とする薄膜形成材料。

【請求項2】 単結晶体または多結晶体が、表面粗さ1  $\mu\text{m}$ ～3mmの粗面を有することを特徴とする請求項1記載の薄膜形成材料。

【請求項3】 単結晶体または多結晶体が凸面形状を有することを特徴とする請求項1または2記載の薄膜形成材料。

【請求項4】 単結晶体または多結晶体の上面と下面の表面形状が互いに異なっていることを特徴とする請求項1ないし3いずれか1項記載の薄膜形成材料。

【請求項5】 単結晶体または多結晶体が、表面から突出する支持部を備えていることを特徴とする請求項1ないし4いずれか1項記載の薄膜形成材料。

【請求項6】 請求項1ないし5いずれか1項記載の薄膜形成材料を蒸着源として、電子銃法によってフッ化マグネシウム薄膜を成膜する工程を有する成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レンズ等光学部品の表面のコーティング処理等に用いる薄膜形成材料および成膜方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、レンズ等光学部品の反射防止膜として表面コーティング等に使われる低屈折率薄膜の材料としてフッ化マグネシウムが知られている。フッ化マグネシウム薄膜の形成には、蒸着源である薄膜形成材料を真空槽内で蒸発させ、レンズ等の基板表面に薄膜を付着させる蒸着法が採用されており、これには、薄膜形成材料を高融点金属製の抵抗加熱用ボート上で溶融し蒸発させる抵抗加熱法や、電子ビームを薄膜形成材料に照射し、材料を直接加熱して表面を溶融し、蒸発させる電子銃法がある。

【0003】また、蒸着源として用いられるフッ化マグネシウムの薄膜形成材料の形態は、粉末、溶融粒状体およびプレス焼結した焼結体（特開昭51-98685号公報参照）等に分類され、蒸着方法もその形態や用途、便宜性等により異なる。

【0004】薄膜形成材料に電子線を当てて加熱蒸発させる電子銃方式は、局所的に加熱できるため、高融点物質も蒸発できることや、容器に触れていないところは低温であるために、容器との反応や不純物の混入の恐れがないことから好んで用いられているが、この電子銃法の蒸着源としては、材料の形態が粉末状では電子ビームを照射すると飛び散ってしまうため、ほとんど場合、溶融粒状体や焼結体が用いられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の技術によれば、例えば $\text{MgF}_2$ の焼結体を蒸着源とする場合は、蒸着装置への薄膜形成材料すなわち蒸着材料の充填や、蒸着終了後の蒸着残渣の取り出しが容易であるという利点を持つ反面、蒸着材料そのものが焼結体で粉体原料をプレス、焼結したものであり、従って、溶融したものに比べて低密度であるため、熱の伝わりが遅く、加熱や蒸着前のガス出しに時間がかかるといった問題を抱えている。

【0006】また、溶融粒状体を蒸着源とする場合は、一度溶融しガスをを出しているため、蒸着時にガス出しをする必要がなく蒸着可能になるまでの時間は短い、蒸着材料の充填や蒸着後の蒸着残渣の除去に手間がかかるという欠点がある。

【0007】さらに、焼結体、溶融粒状体共通の重大な問題としてスプラッシュがある。スプラッシュとは蒸着時に溶解した蒸着材料が線香花火のようにパチパチとはねる現象で、このスプラッシュが基板に粒となって付着すると、カメラや望遠鏡のような高感度の光学機器にとっては致命的な欠陥となることがある。

【0008】詳しく説明すると、焼結体の場合は、ビーム照射して溶解した部分が焼結ペレットから流れ落ちて、冷却されたハースライナーに触れ、その結果スプラッシュが起こるのはよくある例である。これを防ぐためにビームの照射径を絞ると、ビーム照射された中央部分が掘れて貫通し、目標の膜厚に達しないうちにビームが抜けてしまうために所定の膜厚が得られないという別の問題を生じる。

【0009】また、溶融粒状体では、電子ビームを照射し溶融した部分すなわち、ビーム照射面中央に溶解していない部分（周辺部）の細粒が崩れ落ちてスプラッシュが発生する。

【0010】その他、不純物によるものとみられるスプラッシュが考えられる。これは焼結体、溶融粒状体共通の問題であり、蒸着条件としては成膜速度が速いほど発生しやすい傾向にある。従って、焼結体や溶融粒状体を蒸着源すなわち薄膜形成材料として利用すると生産性に限界がある。

【0011】本発明は上記従来の技術の有する未解決の課題に鑑みてなされたものであり、取り扱いが容易な形態であって、しかも熱の伝わりが遅く、ガス出し不要で、かつ、少量で多層蒸着が可能な高密度の薄膜形成材料および成膜方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために本発明の薄膜形成材料は、フッ化マグネシウム薄膜を蒸着によって成膜するための蒸着源として用いる薄膜形成材料であって、フッ化マグネシウムを結晶化させて得られる単結晶体または多結晶体によって構成されてい

ることを特徴とする。

【0012】単結晶体または多結晶体が、表面粗さ $1\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ の粗面を有するとよい。

【0013】また、単結晶体または多結晶体が凸面形状を有するとよい。

【0014】単結晶体または多結晶体が、表面から突出する支持部を備えているとよい。

【0015】

【作用】フッ化マグネシウムを溶融し、結晶化させて得られた単結晶体または多結晶体を蒸着源として、電子銃法によってフッ化マグネシウム薄膜を成膜する。フッ化マグネシウムの単結晶体または多結晶体は、結晶化する工程で不純物が除かれるため、電子銃法の蒸着源として電子ビームを照射したときにスプラッシュが発生しにくく、また、ビーム径を絞っても結晶体の表面全体が溶けるため、中央部が掘れてビームが抜ける等のトラブルがない。

【0016】加えて、結晶体が均一に加熱されるために冷めにくく、しかも焼結体等と比べて高密度であり、成膜による体積の減り方が少ないため、蒸着を繰り返して多層膜を成膜する場合の生産効率が高いという利点がある。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0018】図1は一実施の形態による薄膜形成材料および成膜方法を示すもので、電子銃法による薄膜形成材料であるフッ化マグネシウムの蒸着材料10は、真空槽1の底部に配設された電子銃2の蒸着源としてハースライナー2a内にセットされ、電子ビームの照射によって溶融、気化され、ホルダ3に保持された基板であるレンズRの表面に蒸着粒子が付着してフッ化マグネシウム薄膜が形成される。

【0019】蒸着材料10は、フッ化マグネシウム原料粉あるいはフッ化マグネシウム溶融粉砕粉を高温で溶融し結晶成長させて得られるフッ化マグネシウムの単結晶体または多結晶体である。

【0020】これらの結晶体では、結晶の形成中に不純物が偏析現象により系の外に出るため不純物が少なくなる。これによりスプラッシュが発生しにくいフッ化マグネシウム蒸着材料が得られ、さらに速い成膜レートで蒸着を行なうことができるようになる。

【0021】また、結晶体である蒸着材料10の電子ビーム照射面である上面10aが、表面粗さ $1\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ の粗面を有することを特徴とする。これにより、電子ビームが入りにくいという結晶体の欠点を補うことができる。

【0022】蒸着材料10の形状は、図1の(b)に示すように電子ビームが入りやすいように上面10aを粗面とした円柱状の結晶体でもよいし、同図の(c)、

(d)に示すように上面10bを凸面形状にして粗面化したり、下面から突出する支持部10cを設けてもよい。上面10a、10bを粗面にするのは、表面の滑らかな結晶は電子ビームが入りにくいが、ビーム照射面に粗さを持たせると比較的容易にビームが入るようになるからである。

【0023】また、結晶体の蒸着材料は、電子ビームを照射すると蒸着材料の表面が溶け始めるまでに割れてしまうことがある。これは、蒸着材料を冷却されたハースライナーに設置するため、電子ビームによって加熱された上面とハースライナーにより熱を奪われる結晶下部で極端な温度差が生じ、上下の熱膨張量が急激に変わってしまうことが原因である。このような割れを防ぐために、ハースライナーとの接触面積を少なくして結晶がなるべく冷却されないようにするか、できる限りゆっくり電子ビームのパワーを上げ、徐々に結晶体全体を温めていくのが有効である。

【0024】蒸着材料とハースライナーが直接触れる面積を少なくして上記の割れを防ぐためには、図1の(d)に示すように結晶体の底面に支持部10cを設ける。

【0025】また、図1の(c)に示すように、蒸着材料10の上面10bを凸面にして、上面と下面の形状を変えておくと、ハースライナーにセットする際に所定の面の確認が容易になるという利点がある。

【0026】次に実施例を説明する。

【0027】(実施例1)フッ化マグネシウム原料としての $\text{MgF}_2$ 溶融粉砕粉を図2に示す溶融炉の坩堝31a(図3の(a)参照)に入れ、断熱壁30aを有するベルジャー30内で融点以上で加熱、溶融し結晶を成長させた。成長した結晶を坩堝31aから取り出し、円柱状の $\text{MgF}_2$ 単結晶体を得た。この $\text{MgF}_2$ 単結晶体を図1の真空蒸着装置の真空槽内のハースライナーに設置し、電子銃法によりレンズ上にフッ化マグネシウム薄膜を成膜した。

【0028】この単結晶体を蒸着源とする蒸着の際、タレを防ぐためにビームを絞っても表面全体が溶けるので、焼結体や粒状のように掘れることがなかった。また、焼結体と同じ膜厚を蒸着したとき、焼結体と比べて体積の減り方が少ないので、1つの結晶体で何回も蒸着することができた。さらに、一度蒸着した結晶体は冷めにくく、蒸着後1〜7分放置して再度ビームを当てたとき瞬時に表面が溶け始めるので、効率よく多層膜を作ることが出来た。

【0029】成膜後、レンズ表面を観察したところ異物は確認されなかった。

【0030】(実施例2) $\text{MgF}_2$ 溶融粉砕粉を図3の(b)に示すような、下面が凸になる坩堝31bに入れ、図2の溶融炉を用いて融点以上で加熱、溶融し結晶を成長させた。成長した結晶体を坩堝から取り出し、円

柱状の $\text{MgF}_2$  単結晶体を得た。この $\text{MgF}_2$  の単結晶体を図1の真空蒸着装置の真空槽内のハースライナーに凸面が上になるように設置し、電子銃法によりレンズ上にフッ化マグネシウム薄膜を形成した。

【0031】この単結晶体の蒸着の際、タレを防ぐためにビームを絞っても表面全体が溶けるので、焼結体や粒状のように掘れることがなかった。また、焼結体と同じ膜厚を蒸着したとき、焼結体に比べて体積の減り方が少ないので、1つの結晶体で何回も蒸着することができた。さらに、一度蒸着した結晶体は冷めにくく、蒸着後1〜7分放置して再度ビームを当てたとき瞬時に表面が溶け始めるので、効率よく多層膜を作ることが出来た。

【0032】次に、この $\text{MgF}_2$  単結晶体の上面の凸面に粗面加工を施した。このようにビーム照射面に粗面加工を施したことで、より一層1ショット目のビームが入り易くなった。またビーム照射面を凸面にしたこと蒸着装置に正しく設置することが出来た。

【0033】成膜後、レンズ表面を観察したところ異物は確認されなかった。

【0034】(実施例3)  $\text{MgF}_2$  溶融粉砕粉を図3の(c)に示すような、片面に支持部ができるように加工した増埒31cに入れ、図2の溶融炉を用いて融点以上で加熱、溶融し結晶を成長させた。成長した結晶体を増埒から取り出し、円柱状の $\text{MgF}_2$  単結晶体を得た。この $\text{MgF}_2$  の単結晶体を図1の真空蒸着装置の真空槽内のハースライナーに支持部が下になるように設置し、電子銃法によりレンズ上にフッ化マグネシウム薄膜を形成した。

【0035】この単結晶体の蒸着の際、タレを防ぐためにビームを絞っても表面全体が溶けるので、焼結体や粒状のように掘れることがなかった。また、焼結体と同じ膜厚を蒸着したとき、焼結体に比べて体積の減り方が少ないので、1つの結晶体で何回も蒸着することができた。さらに、一度蒸着した結晶体は冷めにくく、蒸着後1〜7分放置して再度ビームを当てたとき瞬時に表面が溶け始めるので、効率よく多層膜を作ることが出来た。

【0036】また、ハースライナーに直接触れないように支持部を設けることで、ビームを照射した際、結晶体が割れにくくなった。

【0037】成膜後、レンズ表面を観察したところ異物は確認されなかった。

【0038】(実施例4)  $\text{MgF}_2$  溶融粉砕粉を図3の(d)に示すような増埒31dに入れ、図2の溶融炉を用いて融点以上で加熱、溶融し結晶を成長させた。成長した結晶体を増埒から取り出し、 $\text{MgF}_2$  の結晶体を得た。これを切り出して図1の(b)に示す形状に加工した。表面は処理せず、切り出したままの状態を利用した。この $\text{MgF}_2$  の単結晶体を図1の真空蒸着装置の真空槽内のハースライナーに設置し、電子銃法によりレンズ上にフッ化マグネシウム薄膜を形成した。

【0039】この単結晶体の蒸着の際、タレを防ぐためにビームを絞っても表面全体が溶けるので、焼結体や粒状のように掘れることがなかった。また、焼結体と同じ膜厚を蒸着したとき、焼結体に比べて体積の減り方が少ないので、1つの結晶体で何回も蒸着することができた。さらに、一度蒸着した結晶体は冷めにくく、蒸着後1〜7分放置して再度ビームを当てたとき瞬時に表面が溶け始めるので、効率よく多層膜を作ることが出来た。

【0040】成膜後、レンズ表面を観察したところ異物は確認されなかった。

【0041】(実施例5) 実施例4に示す方法で得た $\text{MgF}_2$  の単結晶体から切り出した材料を図1の(c)に示す凸形状に加工し、この結晶体の凸面部に粗面加工を施した。この $\text{MgF}_2$  単結晶体を図1の真空蒸着装置の真空槽内のハースライナーに凸面が上になるように設置し、電子銃法によりレンズ上にフッ化マグネシウム薄膜を形成した。

【0042】この単結晶体の蒸着の際、タレを防ぐためにビームを絞っても表面全体が溶けるので、焼結体や粒状のように掘れることがなかった。また、焼結体と同じ膜厚を蒸着したとき、焼結体に比べて体積の減り方が少ないので、1つの結晶体で何回も蒸着することができた。さらに、一度蒸着した結晶体は冷めにくく、蒸着後1〜7分放置して再度ビームを当てたとき瞬時に表面が溶け始めるので、効率よく多層膜を作ることが出来た。

【0043】また、ビーム照射面に粗面加工を施したことで1ショット目のビームが入り易くなり、粗面加工を施した面を凸面にしたこと蒸着装置に正しく設置することが出来た。

【0044】成膜後、レンズ表面を観察したところ異物は確認されなかった。

【0045】(実施例6) 実施例4に示す方法で得た $\text{MgF}_2$  の単結晶体から切り出した材料を図1の(d)に示す形状に加工した。ビーム照射面は処理せず切り出したままの状態を用いた。この $\text{MgF}_2$  単結晶体を図1の真空蒸着装置の真空槽内のハースライナーに支持部が下になるように設置し、電子銃法によりレンズ上にフッ化マグネシウム薄膜を形成した。

【0046】この単結晶体の蒸着の際、タレを防ぐためにビームを絞っても表面全体が溶けるので、焼結体や粒状のように掘れることがなかった。また、焼結体と同じ膜厚を蒸着したとき、焼結体に比べて体積の減り方が少ないので、1つの結晶体で何回も蒸着することができた。さらに、一度蒸着した結晶体は冷めにくく、蒸着後1〜7分放置して再度ビームを当てたとき瞬時に表面が溶け始めるので、効率よく多層膜を作ることが出来た。

【0047】また、ハースライナーに直接触れないように支持部を設けることで、ビームを照射した際、結晶体が割れにくくなった。

【0048】成膜後、レンズ表面を観察したところ異物

は確認されなかった。

【0049】以上の実施例では粗面、凸面、支持部の形成を独立に行なっているが、これらを組み合わせて形成することが出来ることは言うまでもない。

【0050】(比較例1)  $MgF_2$  溶融粉碎粉を図3の(a)に示すような坩堝に入れ、図2の溶融炉を用いて融点以上で加熱、溶融し結晶を成長させた。成長した結晶体を坩堝から取り出し1~3mmに粉碎し $MgF_2$ の溶融粒状体を得た。これを真空蒸着装置の真空槽内のハースライナーに充填し、電子銃法によりレンズ上にフッ化マグネシウム薄膜を形成した。

【0051】この溶融粒状体を蒸着した際、ビームが集中する中央部分が掘れて周辺の細粒が崩れ落ちスプラッシュが発生した。成膜後、レンズ表面を観察したところ異物が多数確認された。

【0052】(比較例2)  $MgF_2$  溶融粉碎粉を図3の(a)に示すような坩堝に入れ、図2の溶融炉を用いて融点以上で加熱、溶融し結晶を成長させた。成長した結晶体を坩堝から取り出し円柱状の $MgF_2$ 単結晶を得た。この結晶体の表面を研磨して真空蒸着装置の真空槽内のハースライナーに設置し、電子銃法によりレンズ上にフッ化マグネシウム薄膜を形成した。

【0053】この単結晶体にビームを照射した際、ビームがはじかれてビーム照射面を粗面加工したものに比べ表面が溶け出すまでに時間がかかった。

【0054】

【発明の効果】本発明は上述のとおり構成されているので、次に記載するような効果を奏する。

【0055】 $MgF_2$ の単結晶または多結晶を電子銃法の蒸着源として用いることで、スプラッシュの発生や中央部が掘れる等のトラブルを回避して、高品質な $MgF_2$ または化学量論比に極めて近い組成比の $MgFx$ の薄膜を高い成膜レートで成膜できる。

【0056】また、蒸着工程を繰り返して多層膜を成膜する場合の生産効率を大幅に向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一実施の形態を説明するもので(a)は成膜に用いる真空蒸着装置を示す模式図、(b)~(d)は、蒸着材料の様々な形状を示す図である。

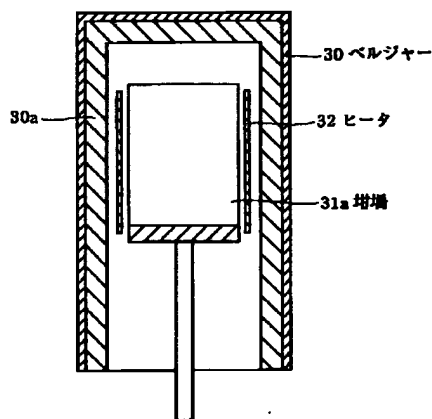
【図2】結晶を成長させるための溶融炉を示す図である。

【図3】溶融炉の坩堝の様々な形状を示す図である。

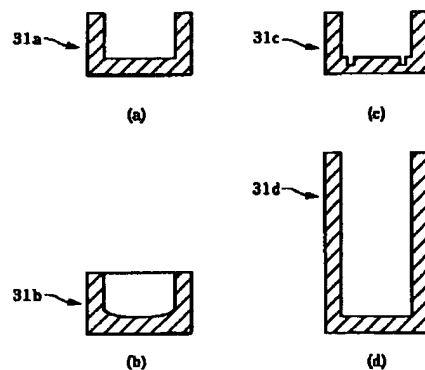
【符号の説明】

- 1 真空槽
- 2 電子銃
- 2a ハースライナー
- 3 ホルダ
- 10 蒸着材料
- 10c 支持部
- 31a, 31b, 31c, 31d 坩堝

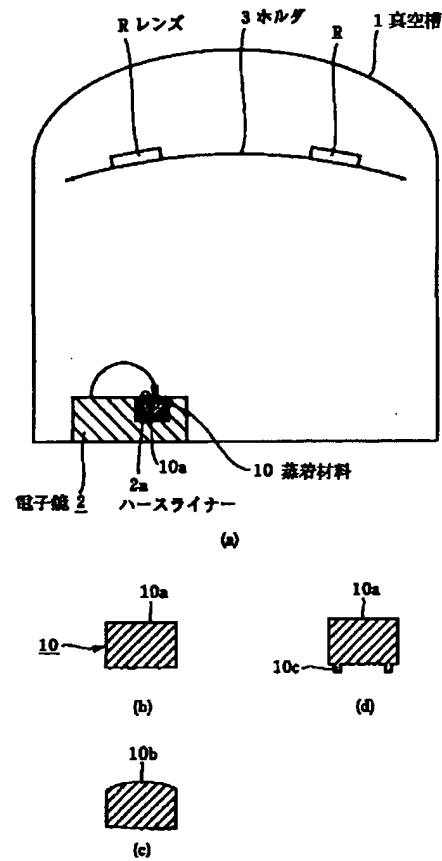
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 野沢 義三  
茨城県取手市白山7丁目5番16号 株式会  
社オプトロン内

Fターム(参考) 4K029 AA09 BA42 BD09 CA01 DB05  
DB07 DB21